

409541

11



P.- 52.766
L4/GPCS-L/DM J

FC 14-2-75

Int. Cl.²: C07C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

A nombre de EASTMAN KODAK COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 343 State Street, Rochester, Nueva
York, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO DE ESTERIFICACION"

(Clase Internacional C07c)

2-1-73

- 1 -

409 541



Este invento se refiere a la esterificación de ácidos carboxílicos aromáticos con alcoholes alifáticos primarios y más particularmente, a un miembro catalítico para esta reacción.

5 Los ésteres de los alcoholes alifáticos y los ácidos carboxílicos aromáticos se emplean ampliamente en la industria, particularmente como plastificantes. La velocidad de reacción de estas materias es usualmente muy lenta y se han utilizado catalizadores para aumentar la velocidad de reacción. Los catalizadores más comúnmente empleados tales como el sulfato de aluminio y el ácido sulfúrico tienen un serio inconveniente, porque la formación de éter a partir del alcohol produce una apreciable cantidad de subproducto indeseado.

10

15

Los ésteres metílico y etílico de los ácidos carboxílicos aromáticos son materias comerciales bien conocidas. En la preparación de estos ésteres la velocidad de reacción es indeseablemente lenta, particularmente cuando no se utiliza ningún catalizador en el procedimiento. Incluso habiendo catalizador presente en la zona de esterificación se necesitan tiempos de esterificación prolongados y actualmente la operación continua es verdaderamente impracticable.

20

25 Mediante el procedimiento del presente in-

1409541



particular de éster; en general no es necesario emplear más de aproximadamente 50 partes en peso de éster añadido por cada 100 partes de ácido cargado.

5 Los alcoholes particularmente beneficiados por el uso del miembro catalítico de éster añadido son el metanol y el etanol. Las temperaturas críticas del metanol y el etanol son 240°C y 243,1°C, respectivamente.

10 El procedimiento puede emplear todos los ácidos carboxílicos aromáticos o sus anhídridos. Son ejemplos de ácidos carboxílicos aromáticos adecuados: benzoico, tolúico, ftálico, anhídrido ftálico, isoftálico, tereftálico, trimésico, trimelítico, anhídrido trimelítico, semimelítico, anhídrido semimelítico, pre-
15 nítico, melítico, naftoico, anhídrido naftálico, difénico, anhídrido difénico. El catalizador del presente invento es particularmente adecuado para hacer reaccionar ácidos ftálicos con metanol.

20 Teóricamente sólo se necesita 1 mol de alcohol por cada mol de grupos carboxilos a esterificar; sin embargo, el grado de conversión y la velocidad de conversión se mejoran por la presencia de alcohol en exceso en la zona de reacción. En general, están presentes en la zona de reacción entre aproximada-
25 mente 2 y 30 moles de alcohol por cada mol de grupos

400541



carboxilos que se esterifican.

En el caso de la esterificación de ácido tereftálico con metanol, el ácido tereftálico y el metanol se cargan preferiblemente en la zona de reacción en una proporción en peso de metanol a ácido, comprendida entre aproximadamente 2 y 5; esto corresponde a entre 10 y 26 moles de metanol por cada mol de ácido tereftálico cargado.

Los ésteres añadidos a la zona de reacción de esterificación contienen preferiblemente el mismo tipo de núcleo ácido que el ácido reaccionante cargado al procedimiento y el mismo tipo de grupo alcohol que el alcohol reaccionante cargado al procedimiento. Para aclarar la cuestión: cuando se hace reaccionar etanol y ácido benzoico, el éster es preferiblemente benzoato de etilo; cuando se hace reaccionar metanol y ácido tereftálico, el éster es preferiblemente tereftalato de metilo. Cuando el ácido reaccionante es un ácido polivalente, el éster añadido puede ser un éster ácido o el éster completo. Para aclarar la cuestión: cuando se hace reaccionar metanol y ácido tereftálico, el éster añadido puede ser tereftalato monometílico o tereftalato dimetílico. Cuando se emplea un éster ácido en calidad de éster añadido, debe cargarse suficiente alcohol para esterificar completamente el éster añadido,

400 54 1



así como el ácido reaccionante. Se prefiere emplear el éster completo en calidad de éster añadido.

5 El éster añadido se encuentra presente en la zona de reacción en una cantidad de al menos aproximadamente 10 partes en peso por cada 100 partes en peso de ácido carboxílico aromático cargado a la misma. En condiciones de trabajo fijas, la ventaja en rendimiento sobre cuando no se utiliza éster añadido aumenta brusca y enormemente. El punto en el cual tiene lugar el aumento brusco de la velocidad, o el rendimiento en un tiempo de contacto fijo depende algo de los reaccionantes cargados, la temperatura y la presión en la zona de reacción. Así cuando se carga ácido tereftálico (ATF) y metanol en una proporción en peso de alcohol a ácido de 3, 10 se esterifican más del 90% de los grupos carboxilos en 15 10 minutos a 300°C y 140 Kg/cm², cuando estaban presentes en la carga aproximadamente 37 partes de tereftalato dimetílico; frente a aproximadamente 15% de conversión con 8-30 partes.

20 En el punto del cambio brusco, la reacción transcurre sustancialmente con la conversión de equilibrio tan rápidamente que se gana poco en lo que respecta a la velocidad, al usar más de la cantidad del punto de cambio brusco para el éster añadido. En las condiciones de exceso usual muy grande de alcohol utilizado, no 25

409541

11 EN



existen desventajas, excepto económicas, para emplear cantidades de éster añadido mayores que las requeridas para el punto de cambio brusco.

5 Por razones económicas, se acostumbra efectuar la reacción durante un tiempo tal que se alcance sustancialmente la conversión de equilibrio de los grupos carboxilos presentes en la zona de contacto---esto quiere decir que generalmente se convierte el 90% o más de los grupos carboxílicos. El empleo de cantidades de
10 éster añadido menores que la cantidad del punto de cambio brusco permite alcanzar la conversión de equilibrio en tiempos marcadamente menores que cuando no se usa éster añadido. El efecto del tiempo sobre el grado de
15 conversión se muestra en los datos para la reacción de ácido tereftálico y metanol a 300°C y 140 kg/cm², en donde para 30 partes de TDM por cada 100 partes de ATF la conversión sube rápidamente desde 15% en 10 minutos hasta 55% en 20 minutos.

20 Cuando se utilizan ácidosftálicos y metanol, y TDM como éster añadido, se prefiere tener presente entre aproximadamente 35 y 40 partes de TDM por cada 100 partes de TPA cargado; la temperatura y tiempo preferidos para este sistema, para alcanzar el equilibrio, son aproximadamente 300°C, y aproximadamente
25 10 minutos.

409541



El procedimiento se efectúa a una temperatura sustancialmente superior a la temperatura crítica del alcohol reaccionante. Con metanol y etanol la temperatura será al menos del orden de 260°C y puede ser tan alta como 350°C. Se prefiere trabajar en la región de 275°C-325°C.

La expresión "éster añadido" debe interpretarse simplemente como un medio de distinguir el éster que favorece la velocidad de reacción, del producto de la reacción del ácido y el alcohol cargados. El éster añadido puede ser introducido en la zona de reacción antes o después que hayan sido introducidos en la misma el ácido y el alcohol. El ácido, alcohol y éster añadido definidos pueden introducirse separadamente o pueden mezclarse previamente. Por ejemplo, el alcohol y el ácido pueden mezclarse previamente para formar una suspensión, o una solución, y se pueden cargar juntos a la zona de reacción. También el éster añadido y el alcohol pueden mezclarse juntos y añadidos a la zona de reacción. El éster añadido puede encontrarse ya presente en la zona de reacción a partir de una preparación de éster previa. Para aclarar la cuestión: el ácido tereftálico y el metanol pueden ser hechos reaccionar en una operación discontinua para producir tereftalato dimetílico. El metanol que no ha reaccionado puede ser

2-1-73

409 541



destilado de la zona de reacción; una parte del producto TDM bruto, debe retirarse de la zona de reacción, dejando en la misma la cantidad de TDM deseada para favorecer la reacción de otra tanda de metanol y ácido tereftálico.

5

El procedimiento es muy adecuado para operación en continuo. La operación continua puede utilizar un sistema reactor de tipo depósito que tenga un tiempo de permanencia suficiente para proporcionar el grado de conversión deseado en un período de tiempo dado; se puede emplear una zona de reacción de tipo tubo, en donde los reaccionantes y el éster añadido se hacen pasar a través de un tubo o serpentín que tiene un tiempo de permanencia suficiente para alcanzar el grado de conversión deseado. En un reactor de tipo continuo la operación de puesta en marcha puede o no implicar la presencia de éster añadido. La operación de puesta en marcha puede ser efectuada solamente con alcohol y ácido hasta que se haya producido suficiente éster para servir para el fin de promotor de la reacción; después de lo cual la operación transcurrirá con el éster de la carga a la zona de reacción con el fin de conseguir un tiempo de reacción muy corto que se necesita para la operación continua. En un reactor continuo de tipo depósito es posible trabajar de tal modo que una "re-

10

15

20

25

1409541



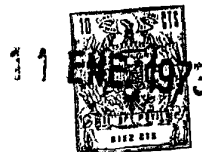
5 serva" de metanol, ácido y éster se mantenga en el mismo y solamente se necesite cargar en el reactor el alcohol y el ácido puesto que la reserva de materiales del reactor proporciona la cantidad necesaria de éster promotor. En tal operación un balance de materia alrededor de la instalación no mostraría la adición de éster como tal, incluso aunque la reacción propiamente dicha implica la presencia de éster añadido. En la operación continua debe entenderse que el ácido y el alcohol pueden ser

10 mezclados entre sí y calentados previamente hasta aproximadamente la temperatura de reacción, separadamente del éster añadido y luego el éster añadido puede ser introducido en la mezcla previamente calentada de ácido y alcohol, pasándose después los materiales totales a través de la zona de reacción. En una operación continua, o en una operación discontinua en donde se permite al éster permanecer en el reactor al final de cada tanda, las proporciones de éster añadido a ácido cargado en la zona de reacción son proporciones internas de los materiales realmente presentes en la zona de reacción, o

20 cargados en la misma, y no una proporción externa de los materiales cargados a la instalación de esterificación. Las cantidades externas pueden no mostrar en absoluto una adición física apreciable del éster al procedimiento, particularmente cuando tales balances re-

25

409 541



presentan un período de tiempo prolongado que se extiende días y semanas de operación continua.

Particularmente en operaciones continuas, la formación inicial de éster debe efectuarse a temperaturas inferiores; preferiblemente la formación de éster inicial tiene lugar a temperaturas por debajo de la temperatura crítica del alcohol. En la etapa inicial el ácido carboxílico aromático y el alcohol se agitan a una temperatura de aproximadamente la temperatura crítica del alcohol particular, comprendida generalmente entre aproximadamente 235°C y aproximadamente 245°C, en el caso de metanol y etanol. En la primera etapa se trabaja a una presión superior a la presión crítica del alcohol particular, y preferiblemente algo más elevada por ejemplo, 140 kg/cm², y se efectúa durante un período de tiempo comprendido entre aproximadamente 5 y 15 minutos.

Inmediatamente después de la consumación del contacto de la primera etapa, la temperatura de la mezcla de reacción presente en la primera etapa se eleva rápidamente, durante un período de tiempo tan corto como lo permitan las condiciones, por ejemplo, 1-5 minutos, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 275°C y 325°C. En este caso, la mezcla de reacción procedente de la etapa 1 se debe entender que significa el ácido cargado, el alcohol y los productos de reacción

1409541

11 FEB 1973

5 producidos en la etapa 1. En la etapa 2 la mezcla de
reacción procedente de la etapa 1 se mantiene en la tem-
peratura definida durante un tiempo de aproximadamente
el necesitado para alcanzar sustancialmente la conversión
de equilibrio de los grupos carboxilos en grupos ésteres,
para los reaccionantes ácido y alcohol particulares. La
relación entre el tiempo y la temperatura en la segunda
etapa se determina por el alcohol y el ácido cargados y
puede determinarse fácilmente mediante algunos ensayos
10 sencillos en la combinación particular que se emplee.

La mezcla producto de reacción de la eta-
pa 2, que consiste en éster producto, ácido sin reaccio-
nar, alcohol sin reaccionar y algunos subproductos se
trata luego para separar de la misma el producto esteri-
15 ficado. La recuperación del éster de la mezcla producto
de reacción de la etapa 2 es totalmente convencional y
se realiza por un método bien conocido.

La etapa inicial es particularmente ade-
cuada para esterificar ácido tereftálico con metanol.
20 Cuando se trabaja con ácido tereftálico y metanol se
prefiere efectuar el procedimiento como sigue: En la
etapa 1 el ácido tereftálico y el metanol, junto con el
catalizador de éster añadido, se mezclan en una relación
en peso de metanol a ácido comprendida entre aproximada-
25 mente 2 y 5; esto corresponde a entre aproximadamente

409 541



973

10 y 26 moles de metanol por cada mol de ácido cargado. La primera etapa se efectúa a una temperatura de 240°C, y se continúa durante aproximadamente 10 minutos. La temperatura de la mezcla producto de la reacción procedente de la etapa 1, es aumentada rápidamente hasta aproximadamente 300°C, y luego se efectúa la segunda etapa durante aproximadamente 10 minutos. En estas condiciones, más del 90% de los grupos carboxilos presentes en el ácido tereftálico se convierten en grupos ésteres. Al final del tiempo de reacción en la segunda etapa la mezcla producto de reacción consiste en éster, algo de ácido sin reaccionar, y metanol sin reaccionar y los subproductos tales como el monoéster y el éter se tratan para recuperar el tereftalato dimetílico deseado.

El presente invento se ilustra mediante el siguiente ejemplo:

Ejemplo

Se hicieron estudios sobre el grado de conversión de ácido tereftálico y metanol a 300°C y dos tiempos diferentes sin y con tereftalato dimetílico en la zona de reacción. Estos estudios se realizaron empleando como zona de reacción un tubo de vidrio de 1,58 cm de diámetro interno que tenía aproximadamente 9 ml

409 541



de capacidad volumétrica. El ácido tereftálico y después el TDM añadido fueron pesados y el metanol fue suministrado volumétricamente, empleando una jeringa hipodérmica. El tubo de vidrio se cerró luego herméticamente, fundiendo la abertura. El tubo herméticamente cerrado fue colocado en un baño de temperatura constante provisto con mecanismo basculante y oscilante, el cual mantiene el contenido del tubo bien mezclado. Después de que la zona de reacción hubo sido agitada en el baño durante el tiempo deseado, se retiró del baño y se le dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. Después de que el tubo hubo alcanzado la temperatura ambiente, se abrió y el contenido fue transferido a un vaso; el tubo fue lavado con 100 ml de alcohol etílico y 100 ml de benceno para asegurar la eliminación de todo material del mismo. El grado de conversión de los grupos carboxilos en grupos ésteres fue determinado por valoración con hidróxido sódico acuoso 0,02 ó 0,10 normal empleando rojo de fenol como indicador.

En todos los ensayos se cargaron al reactor 0,267 g de ácido tereftálico (ATF) y 0,80 g de metanol anhidro. La cantidad de tereftalato dimetílico añadido varió desde "nada" hasta 0,133 g ó desde 0 a 50% en peso basada en el ATF cargado, es decir, 0-50 partes en peso de TDM por cada 100 partes de ATF carga-

400 541



do. En este sistema, se calculó que la presión del reactor a 300°C era aproximadamente de 140 kg/cm².

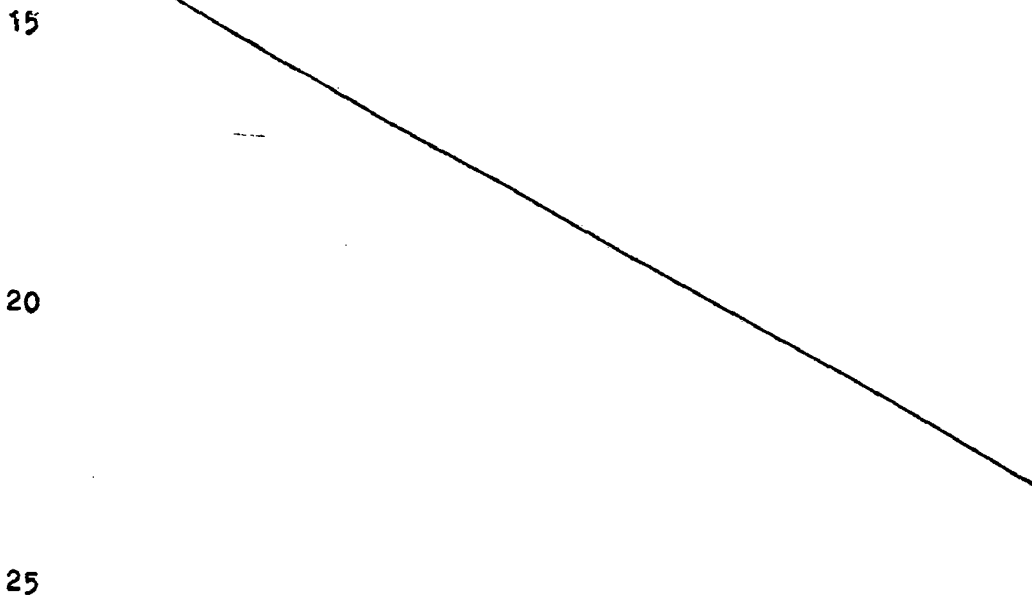
5 Se efectuó una serie de ensayos a 300°C y un tiempo de 10 minutos y otra serie de ensayos se efectuó a 300°C y un tiempo de 20 minutos. Las condiciones de trabajo y la conversión del grupo carboxilo obtenida en cada ensayo se ponen de manifiesto en la Tabla. La figura muestra una gráfica de la conversión en tanto por ciento de los grupos carboxilos frente a la
10 proporción relativa de TDM añadido.

Los ensayos de 10 minutos mostraron que la presencia de 7,5 partes de TDM por cada 100 partes de ATF (en lo sucesivo denominadas simplemente "partes") aumentó la conversión 4 veces con respecto a cuando no
15 se empleaba éster añadido. Añadiendo más éster hasta 30 partes no se estaba dentro del margen de seguridad del método, cambia la cantidad de conversión: la figura muestra acusadamente la subida brusca del grado de conversión entre 30 partes y 37,5 partes. A 37,5 partes
20 (Ensayo 5) la conversión era del 90%. A 50 partes de éster añadido no se obtuvo un aumento importante, esto se cree que representa la conversión de equilibrio a esta proporción de metanol a ATF y temperatura. Los resultados de los ensayos 1-6 se muestran en la figura,
25 por los puntos unidos por la línea continua.

409 541



Los resultados de los ensayos 7-10 se muestran en la figura por puntos unidos por la línea de trazo. Se obtiene una mejora en la conversión sin TDM añadido, doblando el tiempo pero no se duplica el rendimiento de 10 minutos. Tres partes de TDM añadido no cambiaron significativamente el rendimiento. A 30 partes, el rendimiento a 20 minutos era casi 4 veces el rendimiento a 10 minutos, pero todavía estaba lejos del equilibrio que se alcanzó a 37,5 partes. Los ensayos de 20 minutos muestran que el tiempo se mantiene para aumentar el rendimiento obtenido, cuando el TDM añadido era menor que la cantidad del punto de cambio brusco.



409541



Tabla

Ensa yo Nº	Temp. °C	Tiempo min.	Metanol g	ATF g	TDM g	(TDM/ ATF) 100	Carboxi los Con verti- dos %
5	300	10	0,80	0,267	nada	-	4
10	300	10	0,80	0,267	0,020	7,5	15
	300	10	0,80	0,267	0,040	15,0	16
	300	10	0,80	0,267	0,080	30,0	15
	300	10	0,80	0,267	0,100	37,5	90
	300	10	0,80	0,267	0,133	50,0	91
15	300	20	0,80	0,267	nada	-	7
	300	20	0,80	0,267	0,008	3,0	8
	300	20	0,80	0,267	0,080	30,0	55
	300	20	0,80	0,267	0,100	37,5	94

20

25

2-1-73

400547



5

REIVINDICACIONES

10 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento de esterificación, caracterizado porque se hace reaccionar un alcohol seleccionado de la clase que consiste en metanol y etanol y un miembro seleccionado de la clase que consiste en ácidos carboxílicos aromáticos y sus anhídridos, en presencia de un éster añadido de un tipo producible a partir de dichos reaccionantes, estando presente dicho éster añadido en una cantidad de al menos aproximadamente
20 10 partes en peso por cada 100 partes de dicho miembro cargado a la zona de reacción, a una temperatura sustancialmente superior a la temperatura crítica de dicho al-
25

2-1-73

- 18 -

Re

409541



cohol y separar el material de éster total de la carga que no ha reaccionado.

5 2º.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en donde dicha temperatura está comprendida entre aproximadamente 275°C y 325°C.

3º.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en donde dicho miembro es ácido tereftálico.

4º.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en donde dicho miembro es ácido isoftálico.

10 5º.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en donde dicho alcohol es metanol.

15 6º.- Un procedimiento no catalítico para preparar tereftalato dimetílico, que comprende entremezclar metanol y ácido tereftálico, en una proporción en peso de metanol a ácido de entre aproximadamente 2 y 5, y tereftalato dimetílico, en una cantidad de al menos aproximadamente 10 partes en peso por cada 100 partes de ácido cargado, a una temperatura comprendida entre

20 al menos aproximadamente el 90% de los grupos carboxilos cargados se conviertan en grupos de éster metílico, y separar el tereftalato dimetílico del metanol en exceso.

25 7º.- El procedimiento de la reivindicación 6ª, en donde dicho tereftalato dimetílico está presente en una cantidad comprendida entre aproximadamente 35 y

2-1-73

Re



40 partes en peso por cada 100 partes de ácido cargado.

8.- El procedimiento de la reivindicación 7ª, en donde dicha temperatura es de aproximadamente 300°C y dicho tiempo es aproximadamente 10 minutos.

5

9.- Un procedimiento de esterificación.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

10

Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

11 FEB 1973

Madrid,

P.A.

15

Alberto de Euzkadi
Kor. Irakur

20

25

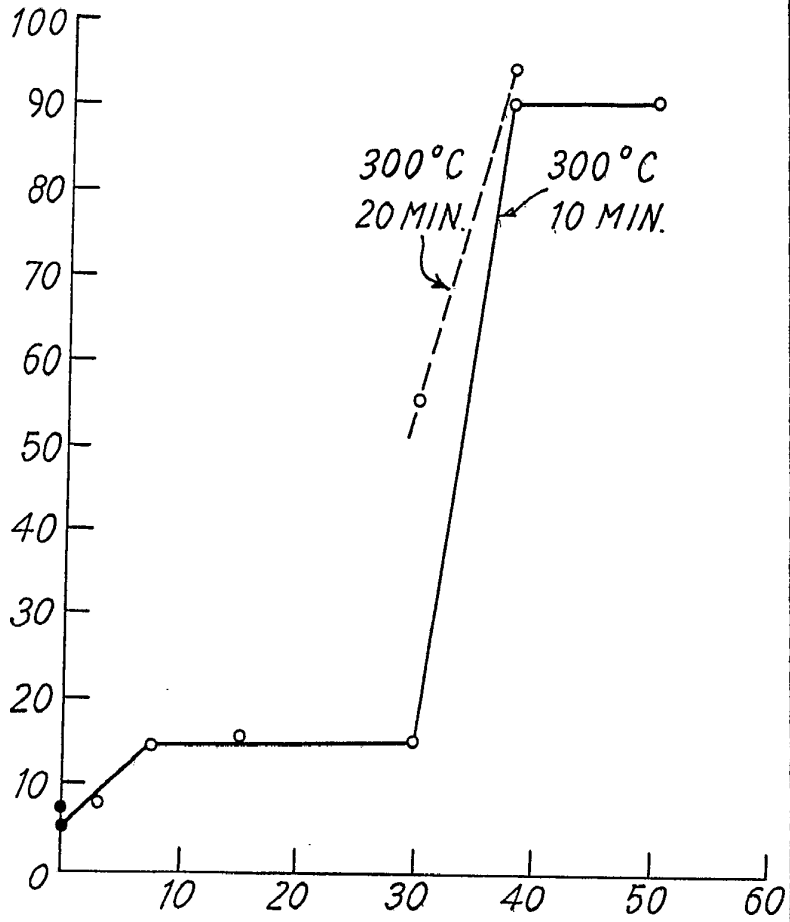
FRM
2-1-73

Re

11/11/55

409541

11



Alberto de Elzaburu
Per Poses